ÜBER EINIGE ÄTHER-ESTER

DER

GLYCOLSÄURE UND SALICYLSÄURE.

1. EINWIRKUNG VON BROMWASSERSTOFFSÄURE.
2. EINWIRKUNG VON AMMONIAK.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

AUGUST FOELSING,
AUS BOCKENHEIM BEI FRANKFURT AM MAIN.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1884.

Seinem lieben Freunde

Dr. phil. Max Richter

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0088

I.

Über die Einwirkung

von

Bromwasserstoffsäure

auf einige

Aether-Ester

der

Glycolsäure und Salicylsäure.

Die Zerlegung der Ester durch Halogenwasserstoff in Säure und Haloidverbindung des Alkoholradicals wurde zuerst vor zwanzig Jahren (1863) von Lautemann [1]) beobachtet: Als er Jodwasserstoffsäure bis zur vollständigen Sättigung in Salicylsäuremethylester einleitete, bemerkte er schon nach kurzer Zeit, dass sich Krystalle ausschieden, welche sich als Salicylsäure erwiesen.

Das Destillat der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt und die Eigenschaften des Jodmethyls.

Es verläuft demnach die Reaction nach der Gleichung:

$$HO - C_6H_4 - COOCH_3 + HJ$$
$$= HO - C_6H_4COOH + CH_3J.$$

Später untersuchte J. M. Krafts [2]) die Einwirkung von Bromwasserstoff auf essigsaures Aethyl.

H. Gal [3]) veröffentlichte eine grössere Arbeit: „Ueber eine neue allgemeine Eigenschaft der Aether."

Er zeigte durch eine ganze Reihe von Versuchen, dass sich nach vollständiger Sättigung mit Bromwasserstoffsäure der Aether in Säure und Bromid umsetzt; und folgerte, dass alle zusammengesetzten Aether, bei genügender Menge Bromwasserstoffsäure, der Umsetzung in Säure und die Bromverbindung des Alkoholradicals

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 125. 13.
[2]) Annal. d. Ch. u. Ph. 129. 50.
[3]) Annal. d Ch. u. Ph. 135. 14.

anheimfallen müssten, welcher Schluss durch alle folgenden Arbeiten auf dem gleichen Gebiete vollständig bestätigt wurde. Diese Umsetzung hat Sapper [1]) an einer grösseren Zahl von Estern einbasischer Säuren quantitativ verfolgt, und ihre Abhängigkeit von der Natur des Halogens und des Esters, von der Temperatur und der Zeit experimentell bestimmt.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Lothar Meyer habe ich es nun versucht, die Sapper'sche Arbeit in der Richtung fortzusetzen, dass die Aether-Ester verschiedener Oxysäuren untersucht, und besonders ermittelt wurde, ob durch die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure zuerst dem von einer Carboxylgruppe oder dem von einem alkoholischen Hydroxyle derivirenden Aether das Alkoholradical entzogen werde. Zum Gegenstande dieser Untersuchung wurden die Aether-Ester der beiden Oxysäuren, Glycol- und Salicylsäure gewählt, und als Halogenwasserstoff, die Bromwasserstoffsäure. Es war demnächst nachzuweisen, welches Radical bei der Einwirkung des Bromwasserstoffes zunächst abgespalten wurde, das saure oder das alkoholische.

Ich stellte von jeder Säure die vier möglichen, die Radicale CH_3 und C_2H_5 enthaltenden Ester dar, nämlich:

Methylglycolsäuremethyl —
Methylglycolsäureaethyl —
Aethylglycolsäuremethyl —
Aethylglycolsäureaethylester

und ebenso die analogen Ester der Salicylsäure.

---

[1]) Dessen Inauguraldiss. Tüb. 1881.

Darstellung der Glycolsäureester. *)

Zur Darstellung der Aether-Ester der Glycolsäure erwies sich von allen vorgeschlagenen Methoden die von Henry zur Darstellung des Aethylglycolsäureaethylesters angewandte als die zweckdienlichste, nämlich die Einwirkung berechneter Mengen von Monochloressigsäureaethylester auf Natriumalkoholat. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_2ClCOOC_2H_5 + C_2H_5ONa = C_2H_5O - CH_2 - COOC_2H_5 + NaCl.$$

Ich wendete diese Methode für die Darstellung aller vier Aether-Ester mit Erfolg an und bekam gute Ausbeuten, aber auch erst dann, als ich mit trockenem Alkoholat operirte.

Die Monochloressigsäure bezog ich von F. A. Kahlbaum und war dieselbe von vorzüglicher Reinheit.

Den Aethyl- und den Methylester derselben stellte ich dann auf die gewöhnliche Art durch Einleiten von Salzsäuregas in das Gemenge der Säure mit dem betreffenden Alkohol dar. Der Ester wurde mit möglichst wenig Wasser vollständig ausgefällt, gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der fraktionirten Destillation unterworfen, und schliesslich noch einmal mit dem Linnemann'schen Aufsatz abdestillirt.

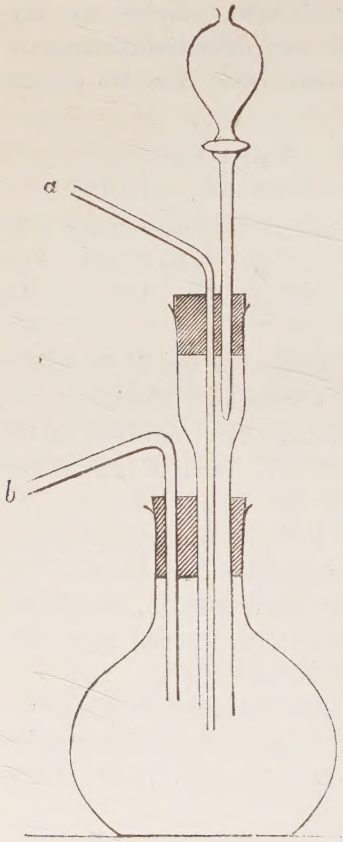
Der Monochloressigsäureaethylester zeigte den Siedepunkt 142° C. bei 735 mm, der Monochloressigsäuremethylester siedete bei 127° C. bei 723,7 mm Barometerstand.

Der zur Darstellung des Natriumalkoholats angewandte Alkohol wurde einige Tage über Kalk stehen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 129. 40; 197, 8, 21. — Zeitschrift für Chem. 1867, 708. — Ber. d. d. chem. Ges. 4, 706

gelassen, davon abdestillirt, schliesslich dann noch einmal vorsichtig mit Natrium destillirt, und zwar wurde der Alkohol dergestalt aufgefangen, dass das Kühlerende durch die eine Bohrung eines doppelt durchbohrten Korkes geführt war, in dessen anderer Bohrung sich ein Chlorcalciumrohr befand; die Vorlage wurde, sobald der Alkohol mit dem richtigen Siedepunkte überging, an den Kork angesetzt. In den so erhaltenen wasserfreien Alkohol wurde in demselben Glaskolben eine vorher abgewogene Menge gut getrockneten metallischen Natriums geworfen, schnell ein anderer Kork, mit Scheidetrichter versehen, aufgesetzt, und so der in Fig. 1 abgebildete Apparat hergestellt; durch die Oeffnung *a* trat aus einem Kipp'schen Apparate wohlgetrockneter Wasserstoff ein; der Hahn des Tropftrichters war geschlossen, die Oeffnung der abwärts gebogenen Glasröhre *b* mit einem Kühler verbunden. Nun destillirte ich den Alkohol soweit ab, bis das restirende Alkoholat nach Wegnahme der Flamme consistent und schön weiss verblieb. Der Kühler wurde nun aufgerichtet und mit *a* verbunden. Nachdem die Mündung *b* mit dem Wasserstoffapparat in

Fig. 1.



Verbindung gesetzt, wurde der Kolben mit dem Alkoholat in eine Kältemischung gegeben, und vorsichtig durch den Tropftrichter der betreffende trockene Chloressigester zufliessen lassen.

Es trat sofort eine heftige Reaction ein. War aller Ester zugetröpfelt, so wurde der Trichterhahn wieder geschlossen, die Kältemischung weggenommen, und noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nach der Verkühlung setzte ich wasserfreien Aether zu, um alles Chlornatrium abzuscheiden, der Wasserstoffstrom wurde unterbrochen, und nun noch trockene Kohlensäure in die Flüssigkeit eingeleitet, um etwaiges unzersetztes oder überschüssiges Alkoholat zu zerstören. Die Flüssigkeit wurde nun von dem Chlornatrium abgesaugt, das mit Aether ausgewaschen als weisse, feste Masse zurückblieb. Bei der Destillation des Filtrats stieg das Thermometer rasch, nachdem der Aether und Alkohol übergegangen, bis zum ungefähren Siedepunkt des Esters.

Durch wiederholte fraktionirte Destillation mit dem Linnemann'schen Aufsatze, gelang es mir nun die Aether-Ester rein und constant siedend zu erhalten; jedoch stimmen meine Beobachtungen mit denen Schreiner's *) nicht überein.

Die Siedepunkte wurden bei dem Normaldrucke von 760 mm bestimmt, den ich in einem geschlossenen Apparate durch Einleiten von Kohlensäure herstellte. Hierbei fand ich nun erheblich niedrigere Zahlen, als Schreiner, der im offenen Apparate bei dem mittleren Tübinger Barometerstande von 734 mm beobachtete, wie nachstehende Tabelle ergiebt:

*) Schreiner, Inauguraldissert. Tüb. 1878; Annal. d. Chem. u. Pharm. 197,18.

Name des Esters:	Siedepunkte nach Schreiner:	Siedepunkte nach Foelsing:	Differenz zwischen beiden Angaben:
Methylglycolsäure-methylester	132,5°	126,6°	5,9°
Methylglycolsäure-aethylester	138,6°	130,7°	7,9°
Aethylglycolsäure-methylester	152°	148°	4°
Aethylglycolsäure-aethylester	158,4°	152°	6,4°

Die Aether-Ester wurden wiederholt dargestellt, und hatten jedesmal denselben Siedepunkt. Bei dem Vergleiche mit einzelnen aufbewahrten Präparaten von Schreiner zeigten auch letztere bei dem Destilliren nicht den von ihm angegebenen Siedepunkt, sondern sogar einen erheblich niedrigeren, als er selbst angibt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlenwerthe:

0,5463 gr Methylglycolsäuremethylester gaben:
0,9214 gr Kohlensäure und
0,3815 gr Wasser,

	in Prozenten: berechnet:	gefunden:
C_4 48	46,16	46,0
H_8 8	7,69	7,76
O_3 48	46,15	—
104	100,00	

0,2466 gr Aethylglycolsäuremethylester gaben:
0,4594 gr Kohlensäure und
0,1908 gr Wasser,

		in Prozenten: berechnet:	gefunden:
C_5	60	50,85	50,52
H_{10}	10	8,47	8,58
O_3	48	40,68	—
	118	100,00	

0,2890 gr Methylglycolsäureaethylester gaben:
0,5354 gr Kohlensäure und
0,2226 gr Wasser,

		in Prozenten: berechnet:	gefunden:
C_5	60	50,85	50,52
H_{10}	10	8,47	8,55
O_3	48	40,68	—
	118	100,00	

0,2980 gr Aethylglycolsäureaethylester gaben:
0,5954 gr Kohlensäure und
0,2464 gr Wasser,

		in Prozenten: berechnet:	gefunden:
C_6	72	54,55	54,49
H_{12}	12	9,09	9,47
O_3	48	36,36	—
	132	100,00	

Diese Aether-Ester der Glycolsäure sind farblose,

neutrale, leicht bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeiten von angenehm süsslichem Geruch, und schwach brennendem, süssem Geschmack. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen. Sie gehen mit Wasserdämpfen unzersetzt über, lösen sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Mit Aetzkali und Natron lassen sich die Ester verseifen, jedoch geht nur das sauere Alkyl heraus.

Es giebt dies Verhalten ein Mittel zur Darstellung der Aethersäuren an die Hand:

$$CH_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + KOH$$
$$= CH_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\COOK\end{matrix} + C_2H_5OH;$$
$$CH_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\COOK\end{matrix} + HCl$$
$$= CH_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\COOH\end{matrix} + KCl$$

Darstellung der Aether-Ester der Salicylsäure.

Die Aether-Ester der Salicylsäure sind nur oberflächlich bekannt, namentlich weichen die Angaben über die Siedepunkte derselben beträchtlich von einander ab. In einer Abhandlung von Göttig [1]) wird der Siedepunkt des Aethylsalicylsäureaethylesters zu 160—165° C. bei 732 mm Barometerstand angegeben, was ohne Zweifel 260—265° C. heissen soll. Schreiner [2]) giebt den Siedepunkt desselben Esters zu 258—260° C. an.

[1]) Göttig, Ber. d. d. chem. Ges. 9. 1473.

[2]) Schreiner, Inauguraldiss. Tüb. 1878; Annal. d. Chem. u. Pharm. 197, 18.

Schreiners Siedepunktsangaben sind ganz unzuverlässig, sagt er doch selbst am Schlusse seiner Dissertation: „und anderntheils den Siedepunkten, so wie ich „sie gefunden, nicht mein volles Vertrauen schenken „kann. —“

Aethylsalicylsäureaethyl- und Methylsalicylsäuremethylester.

Die Salicylsäure von ausgezeichneter Reinheit verdanke ich der Güte des Herrn Dr. von Heyden in Dresden, der auf meine Bitte um Uebersendung einer Quantität möglichst reiner Salicylsäure mir eine bedeutende Menge derselben zum Zwecke wissenschaftlicher Arbeit zum Geschenk machte.

Zunächst verarbeitete ich einen bestimmten Theil der Säure auf das Zweifach-Kaliumsalz: $KO-C_6H_4-COOK$.

Die Analyse gab für 0,1102 gr Salz, 0,0859 gr K_2SO_4, oder

in Prozenten:

berechnet	36,44% K,
gefunden	34,94% K.

Dieses Salz wurde, um den Aethylsalicylsäureaethylester zu erhalten, mit der aequivalenten Menge Jodaethyl, die erforderlich ist, beide Kaliumatome an Jod zu binden, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Es trat keine Reaction ein, hingegen erzielte ich im geschlossenen Rohre vollständige Umsetzung nach der Gleichung:

$$OK-C_6H_4-COOK + 2\,.\,C_2H_5J = C_2H_5O-C_6H_4-COOC_2H_5 + 2\,KJ.$$

Nachdem der Ester von dem Jodkalium abgesaugt, und das letztere mit Aether ausgewaschen war, unterwarf

ich das Filtrat der fraktionirten Destillation. Sobald der Aether und das wenige, vorher als Ueberschuss zugegebene, Jodaethyl übergegangen war, stieg das Thermometer annähernd bis zum Siedepunkt des Aether-Esters. Durch mehrmaliges Fraktioniren mit dem Linnemann'schen Aufsatze wurde der Siedepunkt constant, der Ester war aber nun gelb gefärbt und roch brenzlich. Ich destillirte nun noch einmal bei vermindertem Druck aus dem Paraffinbad ab, so dass er dann als eine vollständig klare, angenehm erfrischend riechende und stark lichtbrechende Flüssigkeit resultirte.

Auf ganz analoge Weise erhielt ich dann auch den Methylsäuremethylester, und stellte von jedem der beiden Ester ungefähr hundert Gramm dar.

Methylsalicylsäureaethyl- und Aethylsalicylsäuremethylester.

Zur Gewinnung der beiden Ester musste ich erst Methyl- und Aethylsalicylsäure darstellen. Ich verseifte ungefähr die Hälfte des Methylsalicylsäuremethylesters mit Aetzkali und fällte mit Bromwasserstoffsäure aus. Die Reaction verläuft folgendermassen:

$$CH_3O - C_6H_4 - COOCH_3 + KOH$$
$$= CH_3O - C_6H_4 - COOK + CH_3OH;$$
$$CH_3O - C_6H_4 - COOK + BrH$$
$$= CH_3O - C_6H_4 - COOH + BrK.$$

Die so erhaltene Methylsalicylsäure und das Kaliumbromid wurden hierauf durch Absaugen und Auswaschen mit absolutem Alkohol von einander getrennt, und in die alkoholische Lösung Chlorwasserstoffsäure eingeleitet; der erhaltene Ester alsdann mit Wasser ausgefällt, auf dem Scheidetrichter von demselben getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute war eine gute; und nachdem der Ester

constanten Siedepunkt zeigte, wurde er schliesslich noch einmal bei vermindertem Druck auf dem Paraffinbad abdestillirt.

Die Darstellung des Aethylsalicylsäuremethylesters geschah in entsprechender Weise.

Sämmtliche vier Aether-Ester destillirte ich dann noch einmal bei demselben Barometerstand, nämlich bei 737 mm, um die Siedepunkte bei gleichem Drucke beobachten zu können. Meine Zahlen waren nun so bedeutend von Schreiner's Angaben verschieden, dass ich mich entschloss, die Darstellung zu wiederholen: Die Resultate waren die gleichen.

Name des Esters:	Siedepunkte nach Schreiner:	Siedepunkte nach Foelsing:	Differenz:
Methylsalicylsäure-methylester	244—246°	228°	17°
Methylsalicylsäure-aethylester	246—248°	235°	12°
Aethylsalicylsäure-methylester	256—257°	245°	12°
Aethylsalicylsäure-aethylester	258—260°	251°	8°

Ich weiss diese Abweichung nicht anders zu erklären, als durch die Annahme, dass Herrn Dr. Schreiner die Reindarstellung dieser Ester nicht geglückt ist, und bei der Destillation der äusserst geringen Mengen die Dämpfe überhitzt wurden.

Es ist erklärlich, dass er nach plausiblen Gründen sowohl für den Misserfolg der Ausbeute, namentlich bei

denjenigen Estern, welche zwei verschiedene Alkyle enthalten, als auch für das Schwanken der Siedepunkte der Ester suchte, und auf den Gedanken kam, dass eine Vertauschung der Alkyle während der Reaction stattgefunden hätte.

Es ist dies eine übereilte Speculation, die der thatsächlichen Begründung entbehrt. Herr Dr. Schreiner war nicht in der Lage [1]), seine Aethersalicylsäureester zu analysiren, wenigstens erkenne ich seine unzuverlässigen Verseifungsanalysen nicht als Kriterium für die Reinheit seiner Ester an.

Die Elementaranalysen der vier Aether-Ester der Salicylsäure lieferten folgende Resultate:

0,1867 gr. Methylsalicylsäuremethylester gaben:
0,4454 gr Kohlensäure und
0,1100 gr Wasser,
in Prozenten:

		berechnet:	gefunden:
C_9	108	65,06	65,06
H_{10}	10	6,02	6,54
O_3	48	28,92	—
	166	100,00	

II. Analyse.

0,3823 gr Methylsalicylsäuremethylester gaben:
0,9117 gr Kohlensäure und
0,2078 gr Wasser,
in Prozenten:

		berechnet:	gefunden:
C_9	108	65,06	65,03
H_{10}	10	6,02	6,039
O_3	48	28,92	—
	166	100,00	

[1]) Schreiner, Inauguraldiss., Tübingen 1878, pag. 30, 31 und 32.

0,2658 gr Aethylsalicylsäuremethylester gaben:
0,6484 gr Kohlensäure und
0,1600 gr Wasser,
in Prozenten:

		berechnet:	gefunden:
C_{10}	120	66,66	66,52
H_{12}	12	6,67	6,7
O_3	48	26,67	—
	180	100,00	

0,2045 gr Methylsalicylsäureaethylester gaben:
0,4988 gr Kohlensäure und
0,1231 gr Wasser,
in Prozenten:

		berechnet:	gefunden:
C_{10}	120	66,66	66,52
H_{12}	12	6,67	6,68
O_3	48	26,67	—
	180	100,00	

0,1984 gr Aethylsalicylsäureaethylester gaben:
0,4941 gr Kohlensäure und
0,1304 gr Wasser,
in Prozenten:

		berechnet:	gefunden:
C_{11}	132	68,04	67,92
H_{14}	14	7,21	7,28
O_3	48	24,75	—
	194	100,00	

Diese Aether-Ester der Salicylsäure sind farblose, neutrale, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssig-

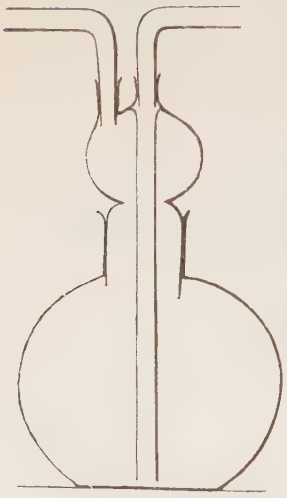
keiten von erfrischendem, angenehmen Geruche: Sie geben mit Eisenchlorid keine violette Färbung, sind in Wasser wenig löslich, aber leicht in Alkohol und Aether.

Die Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure.

Um die Einwirkung des Bromwasserstoffes auf die Glycolsäureester zu untersuchen, verfuhr ich in folgender Weise:

Die Bromwasserstoffsäure wurde in einem zunächst durch Eis gekühlten Kölbchen aus amorphem Phosphor, der mit wässeriger, ziemlich concentrirter Bromwasserstoffsäure übergossen war, und Brom, das durch einen Hahntrichter langsam zutropfte, erzeugt. Um etwa mit übergerissenes Brom zu zerstören, passirte der entweichende Bromwasserstoff feuchten Phosphor. Auf diese Weise entsteht ein sehr gleichmässiger durch Chlorcalcium wohlgetrockneter Strom von Bromwasserstoffsäure.

Fig. 2.



In das Reactionsgefäss, welches in Fig. 2 abgebildet ist, gab ich etwa fünf Gramm des durch Bromwasserstoff zu zersetzenden Esters, bestimmte dessen Gewicht, sowie das des ganzen Apparates, und leitete nun ungefähr vier Stunden lang Bromwasserstoff ein: Das Kölbchen befand

sich während der ganzen Einwirkungszeit stets in einer Kältemischung von — 17 bis — 18° C., die natürlich von Zeit zu Zeit erneuert werden musste.

Nach Verfluss der angegebenen Zeit wurde das Einleiten unterbrochen, die Ein- und Austrittsöffnungen des Kölbchens verschlossen und dasselbe, um das Abrauchen der Bromwasserstoffsäure zu verhüten, kurze Zeit in einer ganz frisch bereiteten Kältemischung gelassen, sodann rasch die Gewichtszunahme möglicht genau bestimmt und das Kölbchen wieder in die Kältemischung gegeben. Demselben wurden jetzt sechs verschiedene Proben entnommen, drei zur sofortigen Analyse, drei zur Untersuchung der in der Wärme stattfindenden Umsetzung. Zur Aufnahme dieser Proben dienten gewogene, an beiden Seiten ausgezogene und zweckdienlich gebogene Glasröhrchen. In diese wurde mittelst eines Gummiballons die Flüssigkeit eingezogen, das Röhrchen abgekühlt und vermittelst der transportablen Gebläseflamme zugeschmolzen. Die gefüllten Röhrchen sammt den abgeschmolzenen Theilen wurden gewogen und aus der Differenz der leeren und gefüllten Röhrchen das Gewicht des Inhaltes bestimmt.

Da die Menge des aufgenommenen Bromwasserstoffes aus der Gewichtszunahme des Kölbchens sich nicht sonderlich genau ermitteln lässt, so erschien es nöthig, dieselbe noch auf anderem Wege zu bestimmen. Zu diesem Zwecke dienten drei der sechs Röhrchen. Das erste derselben wurde unter Wasser von etwa 5° geöffnet und der von diesem aufgenommene Bromwasserstoff durch Silbernitratlösung bestimmt; im zweiten wurde der Gesammtgehalt an Brom nach der Methode von Carius durch Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Salpetersäure und Silbernitrat ermittelt; in dem dritten Röhrchen endlich wurde die Gesammtsäure titrirt. Die übrigen Röhrchen wurden mehrere Stunden lang auf 100° C. erhitzt, und

dann ihr Inhalt auf die nämliche Art analysirt. Die erste Analyse (Brombestimmung kalt) wurde im Laufe der Untersuchung vereinfacht: nämlich direct nach beendigtem Einleiten wurde ein Theil des Zersetzungsproduktes in ein gewogenes, mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehenes Gläschen, in dem sich Wasser befand, eingegossen, wieder gewogen, und nun der Inhalt erst titrirt und darauf das Brom der Bromwasserstoffsäure mit Silbersalpeter ausgefällt.

Aus den drei zusammengehörigen Bestimmungen lässt sich das Mischungsverhältniss vollständig ableiten. Die erste giebt den noch vorhandenen nicht umgesetzten Bromwasserstoff; wird der Bromgehalt desselben von dem in der zweiten Bestimmung nach der Methode von Carius gefundenen gesammten Bromgehalte abgezogen, so ergiebt sich als Differenz der zu Brommethyl oder Bromaethyl umgesetzte Bromwasserstoff; aus dem Ueberschusse des Neutralisationswerthes der gesammten Säure über den des gefundenen Bromwasserstoffes ergiebt sich die Menge der freigewordenen organischen Säure; wird die dieser entsprechende Menge Brommethyl oder Bromaethyl von der gefundenen Gesammtmenge desselben abgezogen, so erhalten wir die aus alkoholischem Methoxyl oder Aethoxyl entstandene Quantität.

Bei den nun folgenden Resultatsangaben ist zuerst das Ergebniss der einfachen Einwirkung angeführt, alsdann folgen die Resultate, welche sich ergeben, wenn ein bestimmter Theil des Umsetzungsproduktes im geschlossenen Röhrchen einige Zeit auf 100° C. erhitzt wird; die letzte Serie befasst sich mit den Untersuchungen über vollständige Umsetzung.

Resultate.

A. Glycolsäureaetherester.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Methylglycolsäuremethylester.

4,1575 gr Ester = 53,53% Ester
3,6105 gr Zunahme = 46,47% BrH.
7,7680 gr zusammen 100,00.

53,53% Ester brauchen für ein MeBr 41,69% BrH, und liefern 46,32% Methylglycolsäure.

Directe Analyse.

BrH-Bestimmung kalt.

0,2900 gr Gemisch geben 0,1533 gr AgBr.
22,49% Br = 22,76% BrH.

BrH-Bestimmung nach Carius bei 150° C.

0,1830 gr Gemisch geben 0,1974 gr AgBr.
45,90% Br = 46,46% BrH.

Säurebestimmung.

2,0323 gr Gemisch brauchen 6,3 cc Normalnatronlauge, 25,4 % Methylglycolsäure.

Auf 100° C. erhitzt.

BrH-Bestimmung.

0,2004 gr Gemisch geben 0,0216 gr AgBr.
4,59% Br = 4,64% BrH.

Br-Bestimmung nach Carius.

0,3021 gr Gemisch geben 0,3250 gr AgBr.
45,78% Br = 46,34% HBr.

Säurebestimmung.

1,2335 gr des Gemisches brauchen 7,0 cc Normalnatronlauge, entsprechend 45,96% Methylglycolsäure.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Aethylglycolsäuremethylester.

3,2320 gr	Ester	= 58,26% Ester
2,3160 gr	Zunahme	= 41,74% BrH
5,5480 gr	zusammen	100,00

58,26% Ester brauchen 39,98% BrH für ein MeBr und liefern 51,34% Aethylglycolsäure.

Directe Analyse.

BrH-Bestimmung.

0,4701 gr des Gemisches geben 0,1877 gr AgBr.
16,99% Br = 17,20% BrH.

BrH-Bestimmung nach Carius.

0,2704 gr des Gemisches geben 0,2605 gr AgBr.
40,97% Br = 41,47% HBr.

Säurebestimmung.

2,4040 gr des Gemisches brauchen 5,0 cc Normalnatronlauge, 21,63% Aethylglycolsäure.

Auf 100° C. erhitzt.

BrH-Bestimmung.

0,3582 gr des Gemisches geben 0,0126 gr AgBr.
1,49% Br = 1,50% BrH.

BrH-Restimmung nach Carius.

0,1353 gr des Gemisches geben 0,1309 gr AgBr.
41,16% Br = 41,66% BrH.

Säurebestimmung.

1,300 gr Gemisch brauchen 6,6 cc Normalnatronlauge, 51,20% Aethylglycolsäure.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Methylglycolsäure-aethylester.

3,3850 gr	Ester	= 58,44% Ester
2,4070 gr	Zunahme	= 41,56% BrH
5,7920 gr	zusammen	100,00

58,44% Ester brauchen 40,11% BrH für ein AeBr, und liefern 44,57% Aethylglycolsäure.

Directe Analyse.

BrH-Bestimmung.

0,4437 gr des Gemisches geben 0,1960 gr AgBr.
18,80% Br = 19,03% BrH.

BrH-Bestimmung nach Carius.

0,3946 gr des Gemisches gaben 0,3750 gr AgBr.
40,48% Br = 41,00% CrH.

Säurebestimmung.

1,3421 gr des Gemisches brauchen 4,6 cc Normalnatronlauge, 20,78% Methylglycolsäure.

Auf 100° C. erhitzt.

BrH-Bestimmung.

0,3570 gr des Gemisches geben 0,1044 gr AgBr.
1,29% Br = 1,30% BrH.

BrH-Bestimmung nach Carius.

0,2884 gr Gemisch geben 0,2760 gr AgBr.
40,71% Br = 41,21% BrH.

Säurebestimmung.

2,3351 gr Gemisch brauchen 11,9 cc Normalnatronlauge, entsprechend 44,43% Methylglycolsäure.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Aethylglycolsäureaethylester.

3,4 gr Ester	=	58,12% Ester
2,45 gr Zunahme	=	41,88% BrH
5,85 gr	zusammen	100,00

58,12% Ester brauchen 35,66% BrH für ein AeBr und liefern 45,79% Aethylglycolsäure.

Directe Analyse.

BrH-Bestimmung kalt:

0,7321 gr Gemisch geben 0,2546 gr AgBr.
14,79% Br = 14,97% BrH.

Br-Bestimmung nach Carius.

0,5245 gr Gemisch geben 0,5 gr AgBr.
40,55% Br = 41,05% BrH.

Säurebestimmung.

2,5004 gr Gemisch brauchen 8,7 cc Normalnatronlauge, 17,05% Aethylglycolsäure.

Auf 100° C. erhitzt.

BrH-Bestimmung kalt.

BrH = 0%.

Br-Bestimmung nach Carius.

0,2323 gr Gemisch geben 0,2258 gr AgBr.
41,28% Br = 41,78% BrH.

Säurebestimmung.

0,3304 gr Gemisch brauchen 1,6 cc Normalnatronlauge, 50,36% Aethylglycolsäure.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass bei einer Einleitungsdauer von etwa 4 Stunden sich der Ester dergestalt umsetzt, dass gerade der Bromwasserstoff ausreicht, das saure Radical zuerst abzuspalten; denn der Ester löst nicht so viel Bromwasserstoff, als zur Abscheidung beider Radicale erfordert wird. Um nun beide anhydrischen Bindungen aufzulösen, gab ich in eine gewogene, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von ca. 50 cc Inhalt ungefähr 8—10 Gramm des Esters, und bestimmte durch weitere Wägung das Gewicht desselben. Nun wurde bei beständigem Kühlen durch eine Kältemischung vier Stunden lang Bromwasserstoffsäure auf den Ester einwirken lassen, zugeschmolzen, die Gewichtszunahme constatirt, einige Zeit ($1^1/_2$—2 Stunden) lang auf 100° C. im Wasserbade erhitzt, die Röhre in der Kältemischung wieder geöffnet und weitere vier Stunden eingeleitet, wieder zugeschmolzen die weitere Gewichtszunahme notirt und endlich noch fernere zwei Stunden auf 100° C. erhitzt. Zur Analyse musste das Oeffnen der Röhre bei grösstmöglichster Abkühlung — 15 bis 18° C. — geschehen. In die geöffnete Röhre brachte ich hierauf schnell Wasser von sehr geringer Wärme, goss den Inhalt der Röhre in ein geräumiges Becherglas und entfernte die letzten Spuren durch fleissiges Ausspülen. Der Gang der Analyse war genau derselbe wie vorhin: Titriren der Gesammtsäure und

Fällen des Broms der überschüssigen Bromwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silber. Die Brombestimmung nach Carius musste hier wegfallen; sie war ja auch eigentlich nur eine Controle für die Gesammtgewichtszunahme.

Bei sämmtlichen vier Aether-Estern brachte ich es durch das doppelte Einleiten zur vollständigen Sättigung, ja sogar zum Ueberschusse an Bromwasserstoffsäure.

Resultate bei längerer und wiederholter Einwirkung von Bromwasserstoff, und durch je einmaliges Erhitzen auf 100° C. nach jeder der beiden Einwirkungen.

Methylglycolsäuremethylester.

3,2900 gr Ester = 37,01% Ester
5,6000 gr Zunahme = 62,99% BrH

8,8900 gr zusammen 100,00

Erste Zunahme 3,4 gr
Zweite Zunahme 2,2 gr

Gesammtzunahme 5,6 gr

37,01% Ester brauchen 58,8% BrH zur Abscheidung von 2 MeBr und können 27,04% Glycolsäure liefern.

BrH-Bestimmung kalt.

8,8900 gr Gemisch geben 0,8297 gr AgBr.
3,97% Br = 4,01% BrH.

Säurebestimmung.

8,8900 gr Gemisch brauchen 36,2 cc Normalnatronlauge, entsprechend 27,01% Glycolsäure.

Aethylglycolsäuremethylester.

2,8841 gr Ester = 41,87% Ester
4,0030 gr Zunahme = 58,13% BrH

6,8871 gr zusammen 100,00

Erste Zunahme 3,1000 gr
Zweite Zunahme 0,9030 gr

Gesammtzunahme 4,0030 gr

41,87% Ester brauchen 57,46% BrH für AeBr + MeBr und liefern 26,97% Glycolsäure.

BrH-Bestimmung kalt.

6,8871 gr Gemisch geben 0,1025 gr AgBr.
0,67% Br = 0,67% BrH.

Säurebestimmung.

6,8871 gr Gemisch brauchen 24,4 cc Normalnatronlauge, 26,3% Glycolsäure.

Methylglycolsäureaethylester.

3,4010 gr Ester = 42,51% Ester
4,5990 gr Zunahme = 57,49% BrH

8,0000 gr zusammen 100,00

Die erste Zunahme 2,7800 gr
Zweite Zunahme 1,8190 gr

Gesammtzunahme 4,5990 gr

Die 42,51% Ester brauchen 58,36% BrH zur Abscheidung von zwei Radicalen, und können 27,38% Glycolsäure liefern.

BrH-Bestimmung kalt.

BrH — 0.

Säurebestimmung.

8,0000 gr Gemisch brauchen 27,5 cc Normalnatronlauge, 26,12% Glycolsäure.

Aethylglycolsäureaethylester.

3,5000 gr Ester	=	44,30% Ester
4,4000 gr Zunahme	=	55,70% BrH
7,9000 gr zusammen		100,00

Erste Zunahme	2,8520 gr
Zweite Zunahme	1,5480 gr
Gesammtzunahme	4,4000 gr

Die 44,30% Ester brauchen 54,36% BrH zur Abscheidung von zwei AeBr und liefern 25,5% Glycolsäure.

BrH-Bestimmung kalt.

3,3210 gr Gemisch geben 0,0959 gr AgBr.

1,3% Br = 1,3% BrH.

Säurebestimmung.

4,5790 gr Gemisch brauchen 15,9 cc Normalnatronlauge, 25,20 % Glycolsäure.

Vorstehende Resultate zeigen zur Genüge, dass durch wiederholtes und längeres Einleiten von Bromwasserstoff der Ester vollständig umgesetzt, ausserdem, dass das alkoholische Radical verhältnissmässig viel schwerer als das saure abgespalten wird.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Aether-Ester der Salicylsäure war ich gezwungen, das Einleitkölbchen ganz wegzulassen, indem es fast unmöglich wegen des Druckes war, die Röhrchen zu füllen. Dies gelang mir nur einmal ohne Verlust von Brom-

wasserstoffsäure bei dem Aethylsalicylsäureaethylester. Bei den anderen Estern nahm ich ein grösseres Röhrchen, ungefähr 10 cm lang, an dem einen Ende in eine Kugel von $1^1/_2$ cm Durchmesser verlaufend, an dem anderen offen, zur Aufnahme eines doppeltdurchbohrten Korkes, mit Einleitcapillare und Austrittsröhrchen. In dieses grosse Röhrchen wurde nun auch der zu zersetzende Ester gegeben, das Gewicht desselben bestimmt, — ich verwendete jedesmal etwa 0,4 - 0,5 gr — und höchstens $^1/_4$ Stunde lang Bromwasserstoff eingeleitet.

Hierauf gab ich ungefähr die Hälfte des Zersetzungsproduktes in das Stöpselgläschen; der Inhalt wurde nun auf die gewöhnliche Art analysirt, das Röhrchen aber in der Kältemischung zugeschmolzen, dann auf 100° C. erhitzt, wieder gewogen, und schliesslich in auf 0° C. gekühltem Alkohol, wenn Salicylsäureumsetzung eingetreten war, geöffnet.

Das Wägen zur Bestimmung der Gesammtgewichtszunahme direct nach dem Einleiten geschah mit verkorktem Röhrchen. Hier, wie ja auch bei der letzten Serie der Glycolsäureesteruntersuchungen machte ich keine Brombestimmungen nach Carius.

B. Salicylsäureaetherester.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Methylsalicylsäuremethylester.

0,5846 gr Ester = 70,44% Ester
0,2453 gr Zunahme = 29,56% BrH

0,8299 gr zusammen 100,00

Die 70,44% Ester brauchen 34,37% BrH zur Abscheidung von einem AeBr, und liefern 64,49% Methylsalicylsäure.

BrH-Bestimmung kalt.

0,2249 gr Gemisch geben 0,1532 gr AgBr.
28,99% Br = 29,34% BrH.

Säurebestimmung.

0,2249 gr Gemisch brauchen 0,8 cc Normalnatronlauge. Keine organische Säure.

Auf 100° C. erhitzt.

Säurebestimmung.

0,1860 gr Gemisch brauchen 0,73 – 0,75 cc Normalnatronlauge. Für 0,73 cc berechnet = 59,65% Methylsalicylsäure.

BrH-Bestimmung kalt.

Durch $AgNO_3$ keinen Niederschlag.

Aethylsalicylsäuremethylester.

0,6829 gr Ester = 72,02% Ester
0,2654 gr Zunahme = 27,98% BrH

0,9483 gr zusammen 100,00

Die 72,02% Ester brauchen 32,4% BrH für ein MeBr, und liefern 66,41% Aethylsalicylsäure.

Directe Analyse.

Säurebestimmung.

0,2167 gr Gemisch brauchen 0,7 cc Normalnatronlauge: Keine organische Säure.

BrH-Bestimmung.

0,2167 gr Gemisch = 0,1383 gr AgBr.
27,15% Br = 27,48% BrH.

Auf 100° C. erhitzt.

Säurebestimmung.

0,7310 gr Ester brauchen 2,5 cc Natronlauge, 56,77% Aethylsalicylsäure.

BrH-Bestimmung.

Auf Zusatz von $AgNO_3$ schwache Trübung.
Kein BrH.

Methylsalicylsäureaethylester.

0,6119 gr Ester = 74,85% Ester
0,2056 gr Zunahme = 25,15% BrH

0,8175 gr zusammen 100,00

74,85% Ester brauchen 33,68% BrH für ein AeBr und liefern 63,2% Methylsalicylsäure.

Directe Analyse.

Säurebestimmung.

0,2273 gr Gemisch brauchen 0,7 cc Normalnatronlauge. Keine organische Säure.

BrH-Bestimmung kalt.

0,2273 gr Gemisch geben 0,1319 gr AgBr.
24,69% Br = 24,99% BrH.

Auf 100° C. erhitzt.

0,3708 gr Ester = 71,51% Ester
0,1477 gr Zunahme = 28,49% BrH

0,5185 gr zusammen 100,00

Die 71,51% Ester brauchen 31,94% BrH zur Abscheidung von einem AeBr und liefern 60,55% Methylsalicylsäure.

Säurebestimmung.

0,5185 gr Gemisch brauchen 1,8—1,9 cc Normalnatronlauge. Für 1,8 berechnet: 52,67% Methylsalicylsäure.

BrH-Bestimmung kalt.

Auf Zusatz von $AgNO_3$ trat fast keine Trübung ein. Kein BrH.

Aethylosalicylsäureaethylester.

3,0700 gr Ester = 55,12% Ester
2,5000 gr Zunahme = 44,82% BrH

5,5700 gr zusammen 100,00

55,12% Ester brauchen 23,01% BrH für ein AeBr und für zwei AeBr 46,02% Br. Sie liefern 39,21% Salicylsäure.

Directe Analyse.

Säurebestimmung.

0,7145 gr Gemisch brauchen 3,9 cc Normalnatronlauge. Keine organische Säure.

BrH-Bestimmung.

0,7145 gr Gemisch geben 0,7345 gr AgBr.
43,75% Br = 44,27% BrH.

Auf 100° C. erhitzt.

Säurebestimmung.

0,1599 gr Gemisch brauchen 0,44 cc Normalnatronlauge, 37,97% Salicylsäure. [1])

BrH-Bestimmung.

Kein BrH.

[1]) Es kam hier schon so viel BrH zu dem Ester, dass vollständige Umsetzung erfolgte; es wird desshalb in eine neue Probe kürzere Zeit BrH eingeleitet.

Neue Probe.

0,2931 gr Ester = 70,95% Ester
0,1200 gr Zunahme = 29,05% BrH

0,4131 gr zusammen 100,00

70,95% Ester brauchen 29,62% BrH für ein AeBr und liefern 60,71% Aethylsalicylsäure.

Auf 100° C. erhitzt.

Säurebestimmung.

0,4131 gr Gemisch brauchen 1,5 cc Natronlauge, 60,27% Aethylsalicylsäure.

BrH-Bestimmung.

Kein BrH.

Die Salicylsäure verhält sich anders als die Glycolsäure. Es findet beim Einleiten noch keine Umsetzung statt, wenigstens beobachtete ich dies auch noch nicht nach der Einwirkungszeit, die nöthig gewesen wäre, um den Ester so viel BrH aufnehmen zu lassen, als für die Abspaltung beider Radicale nöthig gewesen wäre. Erst im geschlossenen Röhrchen ging die Umsetzung sehr glatt von statten.

Resultate bei längerer Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.

Methylglycolsäuremethylester.

0,3065 gr Ester = 49,77% Ester
0,3093 gr Zunahme = 50,23% BrH

0,6158 gr zusammen 100,00

49,77% Ester brauchen 48,56% BrH für zwei MeBr und liefern 41,37% Salicylsäure.

Auf 100° C. erhitzt.

Säurebestimmung.

0,6158 gr Gemisch brauchen 1,9—2,0 cc Normalnatronlauge. Für 1,9 cc berechnet, bei 2 cc würde etwas mehr Säure gefunden werden, als überhaupt möglich ist: 40,33% Salicylsäure.

BrH-Bestimmung.

0,6158 gr des Gemisches geben 0,0217 gr AgBr.
1,49% Br = 1,50% BrH.

Aethylsalicylsäuremethylester.

0,1072 gr Ester = 31,69% Ester
0,2311 gr Zunahme = 68,31% BrH

0,3383 gr zusammen 100,00

Auf 100° C. erhitzt.

Säurebestimmung.

0,3383 gr Gemisch brauchen 2,53 cc Normalnatronlauge, 24,06% Salicylsäure.

BrH-Bestimmung.

0,3383 gr Gemisch geben 0,3188 gr AgBr.
40,10% Br = 40,60% BrH.

Methylsalicylsäureaethylester.

0,1651 gr Ester = 47,89% Ester
0,1796 gr Zunahme = 52,11% BrH

0,3447 gr zusammen 100,00

47,89% Ester brauchen 43,1% BrH für zwei Radicale, Ae und Me, und geben 36,71% Salicylsäure.

Auf 100° C. erhitzt.

Säurebestimmung.

0,3447 gr des Gemisches brauchen 1,27 cc Normalnatronlauge, entsprechend 30,43% Salicylsäure.

BrH-Bestimmung kalt.

0,3447 gr des Gemisches geben 0,0688 gr AgBr.
8,49% Br = 8,59% BrH.

Aus diesen Untersuchungen leiten sich, noch einmal kurz zusammengefasst, folgende Ergebnisse ab:

Die Glycolsäureester spalten beim Einleiten von Bromwasserstoff bei vierstündiger Einwirkungsdauer das saure Radical nicht vollständig ab, erst bei 2—2½stündigem Erhitzen auf 100° C. im geschlossenen Röhrchen findet dann die vollständige Abscheidung des saueren Radicals statt; die des alkoholischen Radicals gelingt erst bei wiederholtem Einleiten und Erhitzen auf 100° C., so dass nun beide Alkylgruppen vom Ester losgelöst sind, und die vollständige Umsetzung des Aether-Esters in Säure und Alkylbromid erfolgt ist.

Die Salicylsäureaetherester nehmen die Bromwasserstoffsäure leichter auf, zeigen aber bei directem Analysiren nach beendigtem Einleiten keine Umsetzung, erst beim Erhitzen auf 100° C. im geschlossenen Röhrchen findet dieselbe statt. Die Abspaltung beider Radicale gelingt leicht bei einmaligem, etwa einstündigem Einleiten von Bromwasserstoffsäure, und ungefähr zweistündigem Erhitzen auf 100° C. im geschlossenen Röhrchen.

Als weitere Folge ergiebt sich aus den vorstehenden Untersuchungen die Gültigkeit des Friedel'schen Satzes in umgekehrtem Sinne, dass nämlich:

Nicht nur Säuren und Alkohole durch Halogenwasserstoffsäuren esterificirt, sondern auch rückwärts Ester durch Halogenwasserstoffe in Säuren und Halogenalkyle übergeführt werden können.

II.

Ueber die

Einwirkung von Ammoniak

auf einige

Aether-Ester

der

Glycolsäure und Salicylsäure.

Das Verhalten der Alkylgruppen in den Estern der besprochenen Oxysäuren gegen Halogenwasserstoff berechtigt zu dem Gedanken, auch anderweitige Einwirkungsversuche mit denselben anzustellen.

Nach den bekannten Thatsachen scheint es eine allgemeine Gesetzmässigkeit zu sein, dass immer in erster Linie das mit einem Säureradical verbundene Alkyl die Umsetzung erleidet, und dann bei weitergehender Einwirkung die Abspaltung des alkoholisch oder oxydisch gebundenen erfolgt.

Um einen weiteren Beweis für diesen Satz zu liefern, unternahm ich es auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Adolf Claus, die Einwirkung von Ammoniak auf einige Aetheroxysäureester zu studiren, so auf:

Aethylglycolsäureaethylester $CH_2\begin{<}OC_2H_5\\COOC_2H_5\end{>}$,

Methylglycolsäuremethylester $CH_2\begin{<}OCH_3\\COOCH_3\end{>}$

und auf

Aethylsalicylsäureaethylester $C_6H_4\begin{<}OC_2H_5\\COOC_2H_5\end{>}$

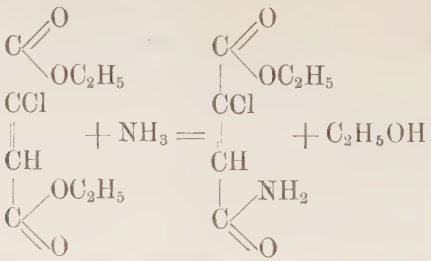
In einer Arbeit über Aether des Oxyantrachinons [1])

[1]) Chemiker-Ztg. Nr. 60, pag. 654 (J. 1883).

für die, wenn auch nur in analogem Sinne, meine Untersuchungen eine weitere Bestätigung abgeben, hat Herr Prof. Dr. Willgerodt nach angestellten, erfolgreichen Forschungen geschlussfolgert, dass als sauerste Hydroxylgruppe mehrfach hydroxylirter Antrachinone diejenige zu betrachten ist, die sich durch Behandlung der entsprechenden mehrfach amidirten Antrachinone mit Wasser oder Alkalien zuerst erzeugen lässt.

Eine ähnliche Frage, angeregt von Herrn Prof. Dr. Adolf Claus, wurde der Anlass zu der interessanten Untersuchung: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chlormaleïnsäureaethylester. [1]) Hier stehen zwar nicht verschieden gebundene Oxaethyl- bezw. Oxymethylreste bei der Umsetzung in Frage, wohl aber Oxaethyl und Halogen.

Ein Molekel [2]) Ammoniak bewirkt bei dem Chlormaleïnsäureaethylester die Ersetzung eines der sauren Oxaethyle durch den Amidrest:



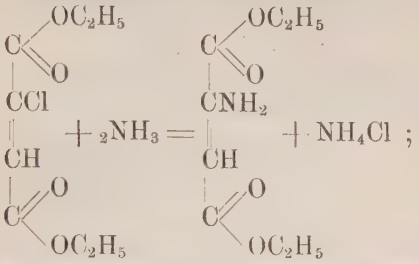
Der entstandene Körper ist Chlormaleaminsäureaethylester.

Bei der Einwirkung von zwei Molekeln Ammoniak verläuft die Reaktion anders: Das Chlor wird durch

[1]) Fritz Voeller, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1879.

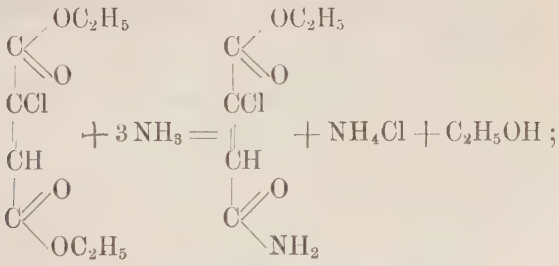
[2]) Molekel bedeutet „Massentheilchen", abgeleitet vom lat. „molecula." Wir sagen ja auch vollständig analog: „Partikel, Primel" von „particula, primula" etc. Also warum das französische „molecule", „Molekül". wir sagen ja auch nicht „Partikül, Primül."

den Amidrest substituirt und tritt mit dem zweiten Ammoniak + Wasserstoff als Chlorammonium aus:



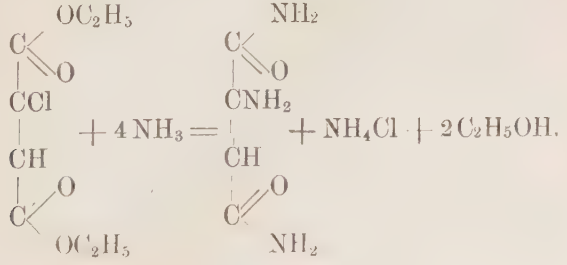
Es entsteht der Amidomaleïnsäureester.

Drei Molekel Ammoniak nehmen dann selbstverständlich sowohl das Chlor, als auch eines von den Oxaethylen heraus:



Es entsteht der Amidomaleaminsäureaethylester.

Bei der Einwirkung von vier Molekeln Ammoniak endlich wird das Chlor und die beiden Oxaethyle durch je einen Amidrest substituirt:



Ich habe die analogen Versuche mit dem Monochloressigsäureaethylester angestellt und erwiesen sich die Resultate bei diesen kleinen episodischen Versuchen auch analog.

a) 1 Molekel NH_3 nimmt das Oxaethyl heraus; Es entsteht Chloressigsäureamid:

$$CH_2ClCOOC_2H_5 + NH_3 = CH_2ClCONH_2 + C_2H_5OH.$$

b) Zwei Molekel NH_3 substituiren für das Cl den Amidrest unter Bildung von NH_4Cl und Amidessigsäureaethylester:

$$CH_2ClCOOC_2H_5 + 2\,NH_2 = CH_2NH_2COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

c) Drei Molekel NH_3 bewirken vollständige Substitution:

$$CH_2ClCOOC_2H_5 + 3\,NH_3 = CH_2NH_2CONH_2 + NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

Ich beschränke mich darauf, hier nur die Resultate anzuführen, weiter unten, bei der Besprechung von der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Glycol- und Salicylsäure führe ich dann aus, in welcher Weise die Versuche angestellt wurden.

Interessant wäre es und immerhin von einigem theoretischen Werthe, zu erfahren, wie die Reaction verlaufen würde, wenn saures und alkoholisches Oxaethyl und ausserdem noch ein Halogen der Einwirkung von Ammoniak unterworfen würde.

Die Umsetzung wird bei Einhaltung bestimmter Bedingungen zuerst wieder da erfolgen, wo der sauerste Punkt der Verbindung sich befindet.

Wenn man nun Ammoniak beispielsweise auf $CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{COOC_2H_5}{}}$ einwirken lässt, so ist aus nachstehenden

Gleichungen leicht ersichtlich, in welcher Weise die Untersuchungen verfolgt werden mussten:

1) $$CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{COOC_2H_5}{}} + NH_3 = CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{CONH_2}{}} + C_2H_5OH,$$

2) $$CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{COOC_2H_5}{}} + 2\,NH_3 = CH_2\overset{NH_2}{\underset{CONH_2}{}} + 2\,C_2H_5OH;$$

Lässt man also ein Molekel Ammoniak auf $CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{COOC_2H_5}{}}$ einwirken, so entsteht $CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{CONH_2}{}}$, das Amid der Aethylglycolsäure.

Lässt man dagegen zwei Molekel oder einen Ueberschuss von Ammoniak auf $CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{COOC_2H_5}{}}$ zur Einwirkung gelangen, so bildet sich das Amid der Amidoessigsäure. Und, in der That, diese Annahme hat sich als richtig erwiesen, was in der nun folgenden Ausführung gezeigt werden soll.

Glycolsäureaetherester.

Einwirkung von einem Molekel Ammoniak auf Aethylglycolsäureaethylester.

5 gr des Esters wurden mit 20 cc alkoholischem Ammoniak [1]), worin 0,64 gr NH_3 enthalten waren, also genau der Menge entsprechend, welche erforderlich ist,

[1]) Das alkoholische Ammoniak wurde aus wässerigem concentrirtem NH_3, durch Erwärmen und Einleiten des mit Kalk und Kali getrockneten Gases in abs. Alkohol dargestellt. Die Titration ergab in 20 cc alkoholischem Ammoniak 0,64 gr NH_3.

eine Amidgruppe einzuführen, im Rohre eingeschlossen, und ungefähr vier Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Es zeigte sich nach dieser Zeit die erfolgte Umsetzung. Prachtvolle prismatische Krystalle bedeckten die innere Wandung des Rohres, und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol eines Theiles, und eines anderen Theiles aus Wasser hatten beide Proben den Schmelzpunkt von 98° C., demjenigen des Aethylglycolsäureamids, von der Formel:

$$CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{CONH_2}{}}.$$

Einwirkung von zwei Molekeln Ammoniak auf Aethylglycolsäureaethylester.

2,5 gr des Esters wurden mit 25 cc alkoholischem Ammoniak (0,8 gr NH_3), also mit einem kleinen Ueberschuss derjenigen Menge von NH_3, welche erforderlich ist, für beide Alkylreste je NH_2 zu substituiren, im geschlossenen Rohre vier Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war das Amid $CH_2\overset{OC_2H_5}{\underset{CONH_2}{}}$ entstanden, was mit Bestimmtheit aus der Form der Krystalle entnommen werden konnte. Nach weiterem zehnstündigen Erhitzen auf 150° C. zeigte sich keine Spur dieser Verbindung mehr: Der Röhreninhalt war nun eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit.

Nach dem Oeffnen des Rohres machte sich noch der Geruch nach Ammoniak bemerkbar, woran offenbar der ursprüngliche Ueberschuss von NH_3 die Schuld trug. Diese Annahme bestätigte sich auch, denn es war totale Umsetzung eingetreten, wie weiter unten gezeigt wird.

Nachdem zur Hälfte des Volums eingedampft war, wurde die Flüssigkeit unter den Exsiccator über Schwefelsäure gegeben und einige Tage stehen gelassen. Die Masse

nahm nun einen syrupähnlichen, gummiartigen Charakter an. Es war das richtige Glycocollamid, mit denselben Eigenschaften, wie Heintz sie angegeben hat. [1])

Um die Verbindung zu fixiren, stellte ich daraus das characteristische salzsaure Platinchloridsalz dar, welches als orangegelbes krystallinisches Pulver aus der salzsauren Lösung des Glycocollamids sofort bei Zusatz von Platinchlorid niederfiel.

Analyse:

0,1151 gr $(CH_2NH_2CONH_2, HCl)_2 PtCl_4$ geben 0,0429 gr Pt; in Prozenten:

37,27% Pt
37,32% Pt berechnet.

Einwirkung von einem Molekel Ammoniak auf Methylglycolsäuremethylester.

3,9 gr des Esters mit 20 cc alkoholischem Ammoniak (0,64 gr NH_3) im geschlossenen Rohre auf 120° C. vier Stunden lang erhitzt, lieferten eine prachtvoll glänzende Krystallmasse von Methylglycolsäureamid: $CH_2\overset{OCH_3}{\underset{CONH_2}{}}$.

Aus Wasser krystallisirt das Amid in weissen glänzenden vierseitigen Säulen. [2])

Der Schmelzpunkt liegt bei 76° C. Methylglycolsaures Amid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Stickstoffbestimmung.

0,3001 gr Substanz ergaben 41 cc N bei 13,5° C. und 743,5 mm b 0,047777 gr N, entsprechend 15,92% N.

Für $CH_2\overset{OCH_3}{\underset{CONH_2}{}}$ berechnet: 15,73% N.

[1]) Annal. d. Chemie und Pharm. 148pag. 190; 150 pag. 67.
[2]) Bestimmung von Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. H. Fischer.

Einwirkung von zwei Molekeln Ammoniak auf Methylglycolsäuremethylester.

1,9 gr des Esters wurden mit 20 cc alkoholischem Ammoniak (0,64 gr NH_3) vier Stunden im Rohre auf 120° C. erhitzt; es war nach Verfluss dieser Zeit die Röhrenwandung zum grossen Theil mit einer gebräunten Krystallmasse, dem Amid der Methylglycolsäure bedeckt. Das Erhitzen wurde weiter fortgesetzt und zwar noch 10 Stunden länger auf 130—140° C., bis die Krystalle verschwunden waren. Bei der genaueren Untersuchung erwies sich das entstandene Produkt als Amidoessigsäureamid mit allen den ihm zukommenden Eigenschaften.

Salicylsäureaetherester.

Einwirkung von einem Molekel Ammoniak auf Aethylsalicylsäureaethylester.

Die berechnete Menge 7,3 gr Ester und 0,04 gr NH_3, wurden im Rohre eingeschlossen und 4—5 Stunden auf 130–135° C. erhitzt. Es war nach Verfluss dieser Zeit nur Gelbfärbung und schwache Fluorescenz (blau und gelb) wahrzunehmen. Nach weiterem etwa 10stündigem Erhitzen auf 150° C. zeigten sich einzelne weisse, tafelförmige Krystalle, die nach noch längerem vierstündigem Erhitzen auf 150° C. die ganze Röhre anfüllten.

Die Krystalle zerflossen an der Luft sofort zu einem Brei zusammen, und hatten nach dem Abpressen zwischen Filterpapier ein krystallinisch faseriges Aussehen, und waren nun auch luftbeständig. Der Rest der Krystallmasse wurde der Reihe nach mit verschiedenen Lösungs-

mitteln behandelt, und erwies sich Aether als das Geeignetste.

Wurde Alkohol zu dem Krystallbrei gebracht, so löste sich derselbe schwer, und bei dem Stehen an der Luft nahm die Lösung einen äusserst unangenehmen Geruch an. Die übrigen Röhren wurden nach dem Oeffnen, und nachdem die über den Krystallen stehende Flüssigkeit abgegossen, sofort mit Aether ausgespült. Der Körper löste sich, schied sich aber dann bei dem Abdunsten des Aethers alsbald als ein krystallinisches weisses Pulver aus: Gegen 220° C. fängt es an sich zu zersetzen unter Ausgabe eines phenolartigen Geruches.

Stickstoffbestimmung.

0,3111 gr Substanz ergaben 24 cc N bei 13,5° C. und 740 mm b = 0,02781589 gr N

entsprechend	8,948% N
Für $C_6H_4{}^{OC_2H_5}_{CONH_2}$ berechnet:	8,48 % N

Die Verbindung ist demnach Orthoaethyloxybenzoësäureamid von der Formel: $C_6H_4{}^{OC_2H_5}_{CONH_2}$.

Einwirkung von zwei Molekeln Ammoniak auf Aethylsalicylsäureaethylester.

3,6 gr Ester mit der äquivalenten Menge, 0,64 gr NH_3 gelöst in 20 cc alkoholischem Ammoniak wurde 18 Stunden lang auf 150° C., die letzten vier Stunden auf 170° C. erhitzt. Eine Umsetzung hatte stattgefunden, denn die ganze innere Wandung der Röhre war mit schwach gelb gefärbten, nadelförmigen Krystallen bedeckt. [1]). Dieselben

[1]) Nach Untersuchungen von Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. H. Fischer zeigen die äusserst dünnen Nadeln unter dem Mikroskop

sind an der Luft beständig, lösen sich in Wasser und Alkohol, konnten aber nicht unzersetzt aus diesen Lösungen wieder erhalten werden. Eine Schmelzpunktbestimmung war resultatlos, denn der Körper sublimirt. Durch Erwärmen auf dem Platinblech gelingt es äusserst leicht die Probe vollständig zu verflüchtigen.

Die alkoholische Lösung zeigt sehr ausgeprägte Fluorescenzerscheinung, gelb bei durchfallendem, blau bei auffallendem Lichte.

Stickstoffbestimmung.

0,2352 gr Substanz ergaben 42 cc N bei 13,5° C. und 740 mm b = 0,04867782 gr N

entsprechend	20,69% N
Für $C_6H_4{}^{NH_2}_{CONH_2}$ berechnet:	20,58% N

Der entstandene Körper ist o-Amidobenzoësäureamid von der Formel $C_6H_4{}^{NH_2}_{CONH_2}$.

Auf nachstehender Tabelle sind die Aether-Ester und die Reaktionsprodukte nebst den betreffenden Eigenschaften verzeichnet:

---

die merkwürdige Erscheinung, dass, wenn der obere Nicol auf schwarz eingestellt ist, beim Drehen des unteren Nicol die Krystalle hell bleiben.

Aether-Ester	1 Molekel NH_3	Sm-p.	Eigenschaften	2 Molekel NH_3	Eigenschaften
$CH_2{}^{OC_2H_5}_{COOC_2H_5}$	$CH_2{}^{OC_2H_5}_{CONH_2}$	98°	krystallisirt in Prismen. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.	$CH_2{}^{NH_2}_{CONH_2}$	syrupähnlich, charakteristisches Platinsalz.
$CH_2{}^{OCH_3}_{COOCH_3}$	$CH_2{}^{OCH_3}_{CONH_2}$	76°	krystallisirt in 4seitigen Säulen. In Wasser und Alkohol leicht, Aether schwer löslich.	$CH_2{}^{NH_2}_{CONH_2}$	do.
$C_6H_4{}^{OC_2H_5}_{COOC_2H_5}$	$C_6H_4{}^{OC_2H_5}_{CONH_2}$	—	krystallisirt undeutlich, zersetzt sich leicht beim Erwärmen.	$C_6H_4{}^{NH_2}_{CONH_2}$	krystallisirt in feinen Nadeln, alkoholische Lösung fluorescirt gelb und blau, sublimirt.

Man kann nach vorliegenden Untersuchungen mit vollständiger Gewissheit den Ausspruch thun, dass bei anhydrischen Verbindungen, welche einerseits von saueren und alkoholischen, andererseits von nur alkoholischen Hydroxylen deriviren, bei gegebenen bestimmten Bedingungen immer die Umsetzung an der ersteren Stelle der Verbindung erfolgt.

Die Einwirkung von Halogenwasserstoff (BrH), sowie die von Ammoniak auf die angeführten Aetherester der Glycolsäure und Salicylsäure liefern den vollen Beweis für obige Behauptung.

Herrn Professor Dr. Adolf Claus erlaube ich mir an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seinen schätzbaren Rath und Beistand, sowie überhaupt für sein freundliches Entgegenkommen zu sagen.

Ausserdem bin ich noch zu Dank verpflichtet den HH. Prof. Dr. Lothar Meyer in Tübingen, Prof. Dr. Willgerodt, Geh. Hofrath Prof. Dr. Fischer und Dr. v. Heyden.

Freiburg, 14. Mai 1884.

Der Verfasser.